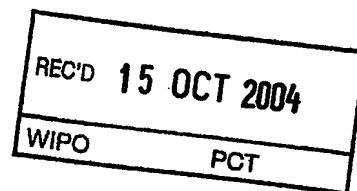


**BEST AVAILABLE COPY**

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 08 JUL. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 • W / 210502

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>27 JUIN 2003</b> LIEU <b>INPI PARIS F</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>03 07847</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>27 JUIN 2003</b> PAR L'INPI		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  CARDIN Elise et/ou MULLER René  SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39, quai Lucien Lefranc F-93300 AUBERVILLIERS FRANCE	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) <b>EC2 2003053 FR</b>			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)  SUBSTRAT REVETU D'UNE COUCHE DIELECTRIQUE ET PROCEDE POUR SA FABRICATION			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b> (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	18 Avenue d'Alsace	
	Code postal et ville	91240 COURBEVOIE	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**  
page 2/2

**BR2**

REMISE DES PIÈCES  
DATE  
LIEU  
N° D'ENREGISTREMENT  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Réservé à l'INPI

**27 JUIN 2003**  
**INPI PARIS F**  
**03 07847**

DB 540 W / 210502

<b>6 MANDATAIRE</b> (s'il y a lieu)		
Nom	CARDIN	
Prénom	Elise	
Cabinet ou Société	SAINT-GOBAIN RECHERCHE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	422-5/S.006	
Adresse	Rue	39, qual Lucien Lefranc
	Code postal et ville	93 30 10 AUBERVILLIERS
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)	33 1 48 39 58 52	
N° de télécopie (facultatif)	33 1 48 34 66 96	
Adresse électronique (facultatif)		
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes	<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé	<input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)	Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint	<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe	<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>
Elise CARDIN Pouvoir N°422-5/S.006		

# **SUBSTRAT REVETU D'UNE COUCHE DIELECTRIQUE ET PROCEDE POUR SA FABRICATION**

5 La présente invention se rapporte au domaine des revêtements en couche mince à base de diélectrique, notamment de type oxyde, nitrure ou oxynitrure métallique, déposés sur des substrats transparent, notamment en verre à l'aide d'une technique utilisant le vide.

L'invention concerne un substrat revêtu, un procédé de fabrication et  
10 l'application du substrat et/ou du procédé à la réalisation de vitrages.

En effet, en vue de la fabrication de vitrages dits " fonctionnels ", on dépose usuellement sur au moins un des substrats qui les composent une couche mince ou un empilement de couches minces, afin de conférer aux vitrages des propriétés optiques, par exemple anti-réfléchissantes, des propriétés dans l'infra-  
15 rouge (basse émissivité) et/ ou des propriétés de conduction électrique. Des couches à base de diélectrique oxyde et/ou nitrure sont fréquemment utilisées, par exemple de part et d'autre d'une couche d'argent ou couche d'oxyde métallique dopé, ou en tant que couche interférentielle dans des empilements alternant des diélectriques à bas et à haut indice de réfraction.

20 Les couches déposées par pulvérisation cathodique sont réputées un peu moins résistantes chimiquement et mécaniquement que les couches déposées par voie pyrolytique. Aussi, a été développée la technique expérimentale d'assistance au dépôt par faisceaux d'ions, dans laquelle on bombarde une couche avec un bombardement d'ions oxygène ou argon permet d'augmenter la  
25 compacité et l'adhérence de la couche au substrat porteur. Cette technique n'a longtemps été applicable qu'à des substrats de très petites dimensions, vu les problèmes posés notamment en terme de convergence entre d'une part le faisceau d'ions provenant d'une source très localisée et d'autre part les particules issues de l'évaporation de la cible.

30 Le document EP 601 928 pratique de préférence un traitement de la couche de façon séquentielle, en bombardant un dépôt de diélectrique avec un faisceau d'ions " à faible énergie ", ayant une énergie permettant de limiter la

pulvérisation de la couche formée sous l'impact des ions du faisceau, typiquement de l'ordre de moins de 500 eV.

5 Ce traitement visait essentiellement à augmenter la durabilité physique et/ou chimique de la couche, par densification de la couche, et permettait d'atteindre une plus faible rugosité de surface de la couche, favorisant le " nappage " ultérieur d'une couche déposée ultérieurement dessus.

10 Ce traitement présente néanmoins l'inconvénient de provoquer une augmentation de l'indice de réfraction de la couche ainsi traitée. Les couches ainsi traitées ne peuvent donc se substituer aux couches non traitées, en raison de leurs propriétés optiques différentes, mais imposent de redéfinir entièrement les systèmes de couches dans lesquels le matériau doit être inclus.

15 Plus récemment, des sources ioniques ont été développées qui sont mieux compatibles avec un procédé de dépôt de couche par pulvérisation cathodique, en résolvant en particulier le problème de convergence des faisceaux de particules. Ces systèmes, connus sous le nom de " source linéaire ", sont décrits notamment dans les documents US 6 214 183 ou US 6 454 910 .

20 Le document WO 02/46491 décrit l'utilisation d'une source de ce type pour la réalisation d'une couche fonctionnelle d'oxyde d'argent par pulvérisation cathodique à partir d'une cible d'argent avec bombardement par un faisceau d'ions oxygène. Le faisceau d'ions est utilisé pour densifier le matériau argent et le transformer en une couche contenant de l'oxyde d'argent. Par suite de la densification , la couche d'oxyde d'argent est capable d'absorber et/ou de réfléchir significativement les UV.

25 La présente invention a pour but de fournir de nouveaux matériaux en couches mince susceptibles d'être utilisés pour revêtir des substrats transparents de type verrier.

30 L'invention repose sur le fait que l'on peut déposer des couches minces en diélectrique notamment oxyde et/ou nitrure avec exposition à un faisceau d'ions en contrôlant les conditions de dépôt pour que le matériau de la couche finale ait un indice ajusté à une valeur cible, notamment sensiblement identique à l'indice du matériau déposé dans des conditions classiques.

A cet égard, l'invention a pour objet un substrat notamment verrier, revêtu d'au moins une couche mince diélectrique, déposée par pulvérisation cathodique,

notamment assistée par champ magnétique et de préférence réactive en présence d'oxygène et/ou d'azote, avec exposition à un faisceau d'ions, caractérisé en ce que la couche diélectrique déposée avec exposition au faisceau d'ions a un indice de réfraction susceptible d'être ajusté suivant les paramètres de  
5 dépôt.

Avantageusement, on contrôle les paramètres de dépôt de sorte que la couche a un indice inférieur ou égal à l'indice d'une couche déposée sans faisceau d'ions, de préférence voisin de l'indice d'une couche déposée sans faisceau d'ions.

10 Au sens de la présente description, un indice " voisin " s'écarte de la valeur de référence de l'ordre de 5 % au maximum.

L'invention peut également permettre de en créant un gradient d'indice dans la couche déposée.

L'invention s'applique en particulier à la réalisation d'une couche  
15 diélectrique en oxyde de métal ou de silicium, stoechiométrique ou non, ou en nitrure ou oxynitrure de métal ou de silicium.

Notamment la couche diélectrique peut être en oxyde d'au moins un élément parmi le silicium, le zinc, le tantale, le titane, l'étain, l'aluminium, le zirconium, le niobium, l'indium, le cérium. Parmi les oxydes mixtes envisageables,  
20 on peut citer notamment l'oxyde d'indium et d'étain (ITO).

La couche peut être obtenue à partir d'une cathode d'un métal dopé, c'est à dire contenant un élément minoritaire : à titre d'illustration, il est courant d'utiliser des cathodes de zinc contenant une proportion mineure d'un autre métal tel que l'aluminium ou le gallium. Dans la présente description, on comprend par  
25 oxyde de zinc , un oxyde de zinc pouvant contenir une proportion mineure d'un autre métal. Il en est de même pour les autres oxydes cités.

Par exemple, une couche d'oxyde de zinc déposée selon l'invention a un indice de réfraction susceptible d'être ajusté à une valeur inférieure ou égal à 1,95 , notamment de l'ordre de 1,85 à 1,95. Sa densité peut être ajustée à une  
30 valeur de l'ordre de 5,0 à 5,6 g/cm<sup>3</sup> , généralement un peu supérieure à la densité d'une couche de ZnO déposée à basse pression qui est de l'ordre de 5,3 g/cm<sup>3</sup> . Bien que densifiée par rapport à une couche usuelle, la couche obtenue selon

notamment assistée par champ magnétique et de préférence réactive en présence d'oxygène et/ou d'azote, avec exposition à un faisceau d'ions, caractérisé en ce que la couche diélectrique déposée avec exposition au faisceau d'ions a un indice de réfraction susceptible d'être ajusté suivant les paramètres de dépôt.

Avantageusement, on contrôle les paramètres de dépôt de sorte que la couche a un indice inférieur ou égal à l'indice d'une couche déposée sans faisceau d'ions, de préférence voisin de l'indice d'une couche déposée sans faisceau d'ions.

Au sens de la présente description, un indice " voisin " s'écarte de la valeur de référence de l'ordre de 5 % au maximum.

L'invention peut également permettre de créer un gradient d'indice dans la couche déposée.

Ladite couche présente ainsi, de préférence, un gradient d'indice ajusté suivant les paramètres de dépôt.

L'invention s'applique en particulier à la réalisation d'une couche diélectrique en oxyde de métal ou de silicium, stoechiométrique ou non, ou en nitrure ou oxynitrure de métal ou de silicium.

Notamment la couche diélectrique peut être en oxyde d'au moins un élément parmi le silicium, le zinc, le tantale, le titane, l'étain, l'aluminium, le zirconium, le niobium, l'indium, le cérium. Parmi les oxydes mixtes envisageables, on peut citer notamment l'oxyde d'indium et d'étain (ITO).

La couche peut être obtenue à partir d'une cathode d'un métal dopé, c'est à dire contenant un élément minoritaire : à titre d'illustration, il est courant d'utiliser des cathodes de zinc contenant une proportion mineure d'un autre métal tel que l'aluminium ou le gallium. Dans la présente description, on comprend par oxyde de zinc, un oxyde de zinc pouvant contenir une proportion mineure d'un autre métal. Il en est de même pour les autres oxydes cités.

Par exemple, une couche d'oxyde de zinc déposée selon l'invention a un indice de réfraction susceptible d'être ajusté à une valeur inférieure ou égal à 1,95, notamment de l'ordre de 1,85 à 1,95. Sa densité peut être ajustée à une valeur de l'ordre de 5,0 à 5,6 g/cm<sup>3</sup>, généralement un peu supérieure à la densité d'une couche de ZnO déposée à basse pression qui est de l'ordre de 5,3 g/cm<sup>3</sup>. Bien que densifiée par rapport à une couche usuelle, la couche obtenue selon

l'invention conserve un indice voisin, et en tous cas pas supérieur à celui de la couche ordinaire.

De telles couches d'oxyde diélectrique peuvent être obtenues en réglant les conditions de la pulvérisation cathodique (notamment la teneur en oxygène de l'atmosphère) de façon à s'écarter légèrement de la stoechiométrie de l'oxyde visé de manière à compenser l'impact du bombardement d'ions. Ces indications relatives au procédé seront détaillées par la suite.

La couche diélectrique peut aussi être en nitrure ou oxynitrure de silicium. De telles couches de nitrure diélectrique peuvent être obtenues en réglant les conditions de la pulvérisation cathodique (notamment la teneur en azote/oxygène de l'atmosphère) de façon à s'écarter légèrement de la stoechiométrie du nitrure visé de manière à compenser l'impact du bombardement d'ions.

De manière générale, le faisceau d'ions a pour effet d'améliorer les propriétés mécaniques de la couche diélectrique.

De par le bombardement ionique, dans quantités d'espèce(s) bombardée(s) sont introduites dans la couche, en une proportion qui dépend de la nature du mélange de gaz à la source et de la configuration source/cathode/substrat. Ceci permet d'ajuster l'indice de la couche, éventuellement en créant un gradient d'indice. A titre d'illustration, une couche déposée sous bombardement d'un faisceau d'ions argon peut comprendre de l'argon en une teneur de l'ordre de 0,2 à 0,6 % atomique, notamment environ 0,45%.

La génération du faisceau d'ions par une source ionique, qui utilise des cathodes de fer doux qui s'érodent au cours du processus, peut être responsable de la présence de traces de fer dans la couche déposée. Il a été vérifié que du fer présent à un pourcentage inférieur à 3%atomique ou moins est acceptable car il ne perturbe pas les propriétés notamment optiques ou électriques de la couche. Avantagusement, les paramètres de dépôt (notamment la vitesse de transport du substrat) sont ajustés pour avoir un taux de fer inférieur à 1% atomique.

Grâce au maintien de caractéristiques optiques usuelles, il est très aisé d'incorporer les couches de diélectriques ainsi obtenues dans des empilements



connus pour la fabrication de vitrages dits fonctionnels, en particulier utilisant une couche fonctionnelle métallique à base d'argent.

Des empilements spécifiques peuvent être conçus incorporant un diélectrique d'indice ajusté à une valeur différente du standard.

- 5 L'invention a ainsi pour objet un substrat revêtu d'un empilement de couches dans lequel une couche d'argent est disposée au-dessus de ladite couche diélectrique exposée au faisceau d'ions.

Cette configuration se révèle particulièrement avantageuse lorsque la couche diélectrique inférieure est à base d'oxyde de zinc et/ou d'étain car elles  
10 donnent lieu à une croissance de la couche d'argent sur la couche d'oxyde particulièrement bien orientée, avec des performances finales améliorées. Il est connu que la présence d'une couche d'oxyde de zinc sous l'argent influence notablement la qualité de ladite couche d'argent. La formation de la couche d'argent sur la couche d'oxyde de zinc déposée selon l'invention fournit une  
15 amélioration tout à fait remarquable.

On observe en effet que la couche d'argent ainsi formée présente une cristallisation améliorée, avec une augmentation de 15 à 40 % de la taille des cristallites d'argent (sur le pic (111)).

A cet égard, l'invention a pour autre objet un procédé pour améliorer la  
20 cristallisation d'une couche d'argent déposée sur une couche diélectrique, caractérisé en ce que la couche diélectrique est en oxyde de zinc et en ce que l'on dépose ladite couche diélectrique sur le substrat par pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique et de préférence réactive en présence d'oxygène et/ou d'azote, avec exposition à un faisceau d'ions.  
25 Suivant ce procédé, on peut augmenter la taille des cristallites de la couche d'argent de l'ordre de 15 à 40%, notamment de 30 à 40% (sur le pic (111)).

Ceci se traduit par une augmentation de la conductivité de l'argent (directement liée aux propriétés d'émissivité énergétique), soit une réduction de la résistance de surface  $R_{\square}$  d'au moins 10% à épaisseur d'argent égale, avec une  $R_{\square}$   
30 inférieure à  $2,1 \Omega / \square$ , notamment de l'ordre de  $1,9 \Omega / \square$ , c'est-à-dire des résistivités spécifiques de l'argent de  $3,3 \mu\Omega\text{cm}$ , respectivement  $3,0 \mu\Omega\text{cm}$ .

Ces substrats sont ainsi particulièrement avantageux pour la réalisation de vitrages bas émissifs ou de contrôle solaire, ou bien d'éléments translucides à

conduction électrique élevée tels que des écrans de blindage électromagnétique de dispositifs d'affichage à plasma.

Dans ces substrats, qu'une autre couche diélectrique peut être disposée au-dessus de la couche d'argent. Elle peut être choisie à base des oxydes ou nitrures ou oxynitrures mentionnés ci-dessus. Elle-même peut ou non être déposée avec exposition à un faisceau d'ions.

L'empilement peut comporter au moins deux couches d'argent.

Des exemples d'empilement réalisables selon l'invention comprennent les séquences des couches suivantes :

- 10 ... ZnO <sup>(1)</sup> / Ag / oxyde tel que ZnO ...
- ... Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / ZnO <sup>(1)</sup> / Ag / oxyde tel que ZnO ...
- ... Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / ZnO <sup>(1)</sup> / Ag / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / (éventuellement oxyde) ...
- ... Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / ZnO <sup>(1)</sup> / Ag / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / ZnO <sup>(1)</sup> / Ag / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ...
- ... Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / ZnO <sup>(1)</sup> / Ag / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / ZnO <sup>(1)</sup> / Ag / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / (oxyde)...

15 où <sup>(1)</sup> indique que la couche est exposée au faisceau d'ions et où une couche de métal bloqueur peut être intercalée en dessus et/ou en dessous d'au moins une couche d'argent.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un substrat tel que décrit précédemment, dans lequel on dépose ladite couche diélectrique sur le substrat par pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique et de préférence réactive en présence d'oxygène et/ou d'azote, avec exposition à un faisceau d'ions, caractérisé en ce que l'on crée le faisceau d'ions dans l'enceinte de pulvérisation simultanément ou successivement au dépôt de la couche par pulvérisation.

25 De préférence, pour la réalisation d'une couche diélectrique à base d'oxyde, on crée un faisceau d'ions oxygène avec une atmosphère d'oxygène très majoritaire, notamment à 100% d'oxygène à la source ionique, alors que l'atmosphère à la cathode de pulvérisation est de préférence composée à 100% d'argon.

30 De préférence, l'exposition au faisceau d'ions se fait simultanément au dépôt de la couche par pulvérisation. A cet effet, il n'est pas nécessaire de limiter l'énergie des ions comme dans l'art antérieur ; au contraire, on crée

avantageusement un faisceau d'ions d'énergie comprise entre 200 et 2000 eV, notamment de 500 ou 1000 eV à 2000 eV.

Suivant une réalisation avantageuse, on utilise une source ionique linéaire.

On peut diriger le faisceau d'ions sur le substrat ou sur la cathode de pulvérisation, notamment dans une direction ou un angle tel que le faisceau d'ions se juxtapose au flux des espèces neutres éjectées de la cible par pulvérisation. A titre d'illustration, cet angle peut être de l'ordre de 20 à 30 °. Pareillement, dans le cas d'un flux direct sur la cible, le faisceau d'ions issus de la source se juxtapose au "race track" de la cible créé par la pulvérisation. Avantageusement, le faisceau d'ions peut être utilisé en dehors du race track pour augmenter le taux d'utilisation de la cible (ablation).

La distance source : substrat, dans une configuration séquentielle ou simultanée, est de 5 à 25 cm, préférentiellement de 10 cm.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

#### 15 **Exemple de référence 1**

Dans cet exemple, on applique une couche d'oxyde de zinc de 40 nm d'épaisseur sur un substrat en verre.

Ce dépôt est réalisé par une technique connue de pulvérisation cathodique sur le substrat qui défile dans une enceinte de pulvérisation devant une cathode de type plane ou rotative, à base de Zn contenant environ 2% en poids d'aluminium dans une atmosphère contenant de l'argon et de l'oxygène. Simultanément on crée dans la chambre de pulvérisation, à partir d'une source ionique linéaire, un faisceau d'ions oxygène que l'on dirige vers le substrat avec un angle de 30 °. La vitesse de défilement est de 1 m/min au moins.

25 Les conditions de dépôt reportées dans le tableau 1 ci-après sont adaptées pour créer une couche d'oxyde de zinc légèrement sous stoechiométrique avec un indice de 1,88 (alors qu'une couche de ZnO stoechiométrique a un indice de 1,93-1,95).

30 Cette couche est analysée par réflectométrie de rayons X pour déterminer sa densité, l'épaisseur et par diffraction des rayons X pour déterminer sa cristallinité. Le spectre révèle un pic à  $2\theta = 34^\circ$  typique de ZnO (002). On déduit du spectre de diffraction la taille des cristallites par le formule classique de Scherrer et en utilisant les paramètres fondamentaux.

On mesure également la transmission lumineuse à travers le substrat, la réflexion lumineuse à partir du substrat et la résistance de surface.

### Exemple 1

5 Dans cet exemple, on applique selon l'invention une couche d'oxyde de zinc de 40 nm d'épaisseur sur un substrat en verre.

Ce dépôt est réalisé par pulvérisation cathodique sur le substrat qui défile dans la même enceinte de pulvérisation qu'à l'exemple de référence 1 dans une atmosphère à la cathode de pulvérisation contenant uniquement de l'argon. Une source ionique linéaire disposée dans la chambre de pulvérisation est utilisée pour créer simultanément à la pulvérisation un faisceau d'ion, à partir d'une atmosphère à la source composée de 100% d'oxygène. La source est inclinée de façon à diriger le faisceau vers le substrat avec un angle de 30 °.

15 Ces conditions de dépôt modifiées permettent de réaliser une couche d'oxyde de zinc ayant un indice de 1,88 dont la densité est légèrement plus élevée que celle du matériau de référence.

Les propriétés optiques ne sont que peu affectées par l'exposition au faisceau d'ions.

20 Le spectre de diffraction des rayons X révèle un pic (002) de ZnO très intense qui montre, à épaisseur constante de ZnO, une augmentation de la quantité de ZnO qui cristallise et/ou une orientation plus prononcée.

On mesure par SIMS une teneur en fer inférieure à 1%atomique.

On mesure par spectrométrie à rétrodiffusion Rutherford que la couche de ZnO contient une quantité d'argon de 0,45 % atomique.

25

### Exemple 2

Dans cet exemple, on réalise sur un substrat de verre un empilement ZnO 10 nm / Ag 19,5 nm / ZnO 10 nm

30 où la couche d'oxyde de zinc inférieure est obtenue comme à l'exemple 1 avec exposition à un faisceau d'ions.

On procède comme à l'exemple 1 pour réaliser la couche inférieure, en adaptant le temps de séjour du substrat dans la chambre pour réduire à 10 nm l'épaisseur de la couche d'oxyde.

On fait ensuite défilier le substrat devant une cathode d'argent dans une atmosphère composée à 100% d'argon, puis à nouveau devant une cathode de zinc dans une atmosphère d'argon et d'oxygène dans les conditions de l'exemple de référence 1.

5 Cet empilement est analysé par diffraction des rayons X pour déterminer son état de cristallisation. Le spectre révèle un pic à  $2\theta = 34^\circ$  typique de ZnO et un pic à  $2\theta = 38^\circ$  typique de l'argent. On déduit du spectre de diffraction la taille des cristallites d'argent par la formule classique de Scherrer et en utilisant les paramètres fondamentaux.

10 On mesure également la transmission lumineuse à travers le substrat, la réflexion lumineuse à partir du substrat et la résistance de surface.

Les résultats sont reportés dans le tableau 2 ci-après.

On compare ces propriétés à celles d'un exemple de référence 2 où la couche d'oxyde de zinc inférieure est réalisée sans exposition au faisceau d'ions.

15 La comparaison révèle que la cristallisation de la couche d'argent est considérablement améliorée lorsque la couche d'oxyde de zinc sous-jacente est réalisée avec exposition au faisceau d'ions, ce qui se traduit par une résistance de surface plus faible, soit une conductivité améliorée.

### 20 Exemple 3

On réalise un empilement similaire à celui de l'exemple 2 avec une atmosphère à la source ionique composée exclusivement d'argon (45 sccm). La transmission lumineuse chute à 40,1 % et la résistance de surface est de 2,34  $\Omega / \square$ , soit encore plus élevée que celle de l'exemple de référence 2.

25 Dans ces conditions de dépôt, la couche d'oxyde de zinc sous jacente a un indice de 1,72 à 1,85.

### Exemple 4

30 On réalise un empilement similaire à celui de l'exemple 2 avec une tension à la source ionique de 500V. La transmission lumineuse chute à 41,1 % et la

résistance de surface est de  $2,05 \Omega / \square$ , ce qui est similaire à celle de l'exemple de référence 2.

Dans ces conditions de dépôt, la couche d'oxyde de zinc sous jacente a un indice de 1,88.

Pulvérisation				Source ionique				Propriétés						
	Pression	Puissance	Ar	O <sub>2</sub>	Tension	Ar	O <sub>2</sub>	densité	ind <sub>e</sub>	T <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>	R <sub>D</sub>	Taille cristallites ZnO (nm)	
	(μbar)	(kW)	(sccm)	(sccm)	(V)	(sccm)	(sccm)	(g/cm <sup>3</sup> )		(%)	(%)	(Ω / □)	Scher rer	Par. Fond.
Ex réf 1	0,8	3,0	80	70	--	--	--	5,30	1,88	83,8	16,1	∞	17	15
Ex 1	0,9	3,0	100	0	2000	0	80	5,45	1,88	81,1	19,0	∞	12	12

Tableau 1

Propriétés					
	T <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>	R <sub>D</sub>	Taille cristallites Ag (nm)	
	(%)	(%)	(Ω / □)	Scherrer	Par. Fond.
Ex réf 2	52,3	45,5	2,07	15,7	15,3
Ex 2	58,6	40,7	1,86	17,4	17,6

Tableau 2

## REVENDICATIONS

1. Substrat notamment verrier, revêtu d'au moins une couche mince diélectrique, déposée par pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique et de préférence réactive en présence d'oxygène et/ou d'azote, avec exposition à un faisceau d'ions, caractérisé en ce que la couche diélectrique exposée au faisceau d'ions a un indice de réfraction susceptible d'être ajusté suivant les paramètres de dépôt.
2. Substrat selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche diélectrique exposée au faisceau d'ions a un indice de réfraction inférieur ou égal à l'indice d'une couche déposée sans faisceau d'ions, de préférence voisin de l'indice d'une couche déposée sans faisceau d'ions.
3. Substrat selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite couche présente un gradient d'indice ajusté suivant les paramètres de dépôt.
4. Substrat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite couche diélectrique est en oxyde de métal ou de silicium, stoechiométrique ou non, ou en nitrure ou oxynitrure de métal ou de silicium.
5. Substrat selon la revendication 4, caractérisé en ce que ladite couche diélectrique est en oxyde d'au moins un élément parmi le silicium, le zinc, le tantale, le titane, l'étain, l'aluminium, le zirconium, le niobium, l'indium, le cérium.
6. Substrat selon la revendication 5, caractérisé en ce que la couche est en oxyde de zinc et a un indice de réfraction inférieur ou égal à 1,95, notamment de 1,85 à 1,95.
7. Substrat selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que la couche est en oxyde de zinc et a une densité de l'ordre de 5,0 à 5,6 g/cm<sup>3</sup>.
8. Substrat selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ladite couche diélectrique est en nitrure ou oxynitrure de silicium.



12  
**REVENDICATIONS**

- 5 1. Substrat notamment verrier, revêtu d'au moins une couche mince diélectrique, déposée par pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique et de préférence réactive en présence d'oxygène et/ou d'azote, avec exposition à un faisceau d'ions, caractérisé en ce que la couche diélectrique exposée au faisceau d'ions a un indice de réfraction susceptible d'être ajusté suivant les paramètres de dépôt.
- 10 2. Substrat selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche diélectrique exposée au faisceau d'ions a un indice de réfraction inférieur ou égal à l'indice d'une couche déposée sans faisceau d'ions, de préférence voisin de l'indice d'une couche déposée sans faisceau d'ions.
- 15 3. Substrat selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite couche présente un gradient d'indice ajusté suivant les paramètres de dépôt.
- 20 4. Substrat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite couche diélectrique est en oxyde de métal ou de silicium, stoechiométrique ou non, ou en nitrure ou oxynitrure de métal ou de silicium.
- 25 5. Substrat selon la revendication 4, caractérisé en ce que ladite couche diélectrique est en oxyde d'au moins un élément parmi le silicium, le zinc, le tantale, le titane, l'étain, l'aluminium, le zirconium, le niobium, l'indium, le cérium.
- 30 6. Substrat selon la revendication 5, caractérisé en ce que la couche est en oxyde de zinc et a un indice de réfraction inférieur ou égal à 1,95, notamment de 1,85 à 1,95.
7. Substrat selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que la couche est en oxyde de zinc et a une densité de l'ordre de 5,0 à 5,6 g/cm<sup>3</sup>.
8. Substrat selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ladite couche diélectrique est en nitrure ou oxynitrure de silicium.

9. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite couche a une teneur en argon de l'ordre de 0,2 à 0,6% atomique.
- 5 10. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite couche a une teneur en fer inférieure ou égale à 3%atomique.
- 10 11. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est revêtu d'un empilement de couches dans lequel une couche d'argent est disposée au-dessus de ladite couche diélectrique exposée au faisceau d'ions.
12. Substrat selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'une autre couche diélectrique est disposée au-dessus de la couche d'argent.
13. Substrat selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que l'empilement comporte au moins deux couches d'argent.
- 15 14. Substrat selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce qu'il présente une résistance de surface  $R_{\square}$  inférieure à  $2,1 \Omega / \square$ , notamment de l'ordre de  $1,9 \Omega / \square$ .
- 20 15. Procédé de fabrication d'un substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on dépose ladite couche diélectrique sur le substrat par pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique et de préférence réactive en présence d'oxygène et/ou d'azote, avec exposition à un faisceau d'ions, caractérisé en ce que l'on crée le faisceau d'ions dans l'enceinte de pulvérisation simultanément ou successivement au dépôt de la couche par pulvérisation.
- 25 16. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'on crée un faisceau d'ions oxygène.
17. Procédé selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que l'on crée un faisceau d'ions d'énergie comprise entre 200 et 2000 eV.
- 30 18. Procédé selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que l'on dirige le faisceau d'ions sur le substrat ou sur la cathode, notamment dans une direction formant un angle de 20 à 30 ° avec la surface du substrat ou de la cathode.

9. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite couche a une teneur en argon de l'ordre de 0,2 à 0,6% atomique.
- 5 10. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite couche a une teneur en fer inférieure ou égale à 3% atomique.
- 10 11. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est revêtu d'un empilement de couches dans lequel une couche d'argent est disposée au-dessus de ladite couche diélectrique exposée au faisceau d'ions.
12. Substrat selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'une autre couche diélectrique est disposée au-dessus de la couche d'argent.
13. Substrat selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que l'empilement comporte au moins deux couches d'argent.
- 15 14. Substrat selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce qu'il présente une résistance de surface  $R_{\square}$  inférieure à  $2,1 \Omega / \square$ , notamment de l'ordre de  $1,9 \Omega / \square$ .
- 20 15. Procédé de fabrication d'un substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on dépose ladite couche diélectrique sur le substrat par pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique et de préférence réactive en présence d'oxygène et/ou d'azote, avec exposition à un faisceau d'ions, caractérisé en ce que l'on crée le faisceau d'ions dans l'enceinte de pulvérisation simultanément ou successivement au dépôt de la couche par pulvérisation.
- 25 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'on crée un faisceau d'ions oxygène.
17. Procédé selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce que l'on crée un faisceau d'ions d'énergie comprise entre 200 et 2000 eV.
- 30 18. Procédé selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que l'on dirige le faisceau d'ions sur le substrat ou sur la cathode, notamment dans une direction formant un angle de 20 à 30 ° avec la surface du substrat ou de la cathode.

19. Procédé selon l'une des revendications 13 à 16, caractérisé en ce que l'on crée le faisceau d'ions à partir d'une source linéaire.
- 5 20. Procédé pour améliorer la cristallisation d'une couche d'argent déposée sur une couche diélectrique, caractérisé en ce que la couche diélectrique est en oxyde de zinc et en ce que l'on dépose ladite couche diélectrique sur le substrat par pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique et de préférence réactive en présence d'oxygène et/ou d'azote, avec exposition à un faisceau d'ions.
- 10 21. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'on augmente de l'ordre de 30 à 40% la taille des cristallites de la couche d'argent.

19. Procédé selon l'une des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que l'on crée le faisceau d'ions à partir d'une source linéaire.

5 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 19 caractérisé en ce que l'on améliore la cristallisation d'une couche d'argent déposée sur une couche diélectrique, la couche diélectrique étant en oxyde de zinc en déposant ladite couche diélectrique sur le substrat par pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique et de préférence réactive en présence d'oxygène et/ou d'azote, avec exposition à un faisceau d'ions.

10 21. Procédé selon la revendication 20 caractérisé en ce que l'on augmente de l'ordre de 30 à 40% la taille des cristallites de la couche d'argent.

PCT/FR2004/001652



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**